

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Saat ini ilmu pengetahuan dan teknologi sangat berkembang pesat dan maju terutama pada bidang elektronika dimana semakin menarik minat para konsumen untuk mendapatkan peralatan elektronika yang sederhana tetapi dapat memberikan kerja maksimal. Penelitian-penelitian untuk mendapatkan material cerdas juga makin banyak dilakukan, salah satunya dengan mengembangkan pemanfaatan sifat feroelektrik dari sebuah material. Sifat feroelektrik ini dapat dimodifikasi sesuai kebutuhan guna mendapatkan aplikasi yang lebih luas, seperti sel memori/*Random Access Memory* (RAM), *Ferroelectric Random Access Memory* (FeRAM), kapasitor, fotokatalis, bahan *optical display*, bahan-bahan piezoelektrik, serta baru-baru ini dilaporkan bahwa senyawa yang bersifat feroelektrik dapat diaplikasikan sebagai bahan elektrokalorik (Sun *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2014; De *et al.*, 2015; Axelsson *et al.*, 2017).

Senyawa berfasa Aurivillius akhir-akhir ini memberikan minat yang cukup besar untuk dipelajari lebih lanjut karena sifat feroelektrik yang dimilikinya. Aurivillius merupakan senyawa oksida logam yang terdiri dari struktur berlapis yang tersusun dari $[A_{n-1}B_nO_{3n+}]^{2-}$ disebut sebagai lapisan perovskit dan $[Bi_2O_2]^{2+}$ sebagai lapisan bismut, yang pertama kali ditemukan oleh Bengt Aurivillius pada tahun 1949. Kation *A* merupakan ion-ion bermuatan +1, +2, atau +3 yang berkoordinasi dodekahedral, biasanya merupakan logam alkali, alkali tanah, atau tanah jarang, seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , dan Ln^{3+} , sedangkan kation *B* merupakan unsur transisi berkoordinasi oktahedral yang berukuran kecil dari kation *A* seperti Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} , dan Mo^{6+} . Untuk *n* merupakan bilangan bulat ($1 \leq n \leq 8$) yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskitnya (Ismunandar, 2006).

Pengembangan penelitian tentang senyawa Aurivillius saat ini telah sampai pada pengembangan sifat magnetoelektrik yaitu adanya gabungan sifat feroelektrik dan magnetik dalam satu fasa Aurivillius. Sifat magnetoelektrik adalah sifat dimana ketika suatu bahan diberikan medan magnet dari luar maka dapat mempengaruhi

polarisasinya, dan ketika diberikan medan listrik dari luar maka akan mempengaruhi magnetisasinya. Senyawa Aurivillius menjadi senyawa yang dapat menghasilkan sifat magnetoelektrik karena dapat dibangun dengan mengkombinasikan kation feroelektrik (d^0) dan kation magnetik (d^n) di pusat oktahedral (Zulhadjri, 2009).

Melakukan substitusi kation logam yang sesuai ke senyawa induk Aurivillius diketahui dapat dilakukan untuk mendapatkan senyawa baru dengan sifat yang berbeda. Dengan adanya substitusi kation pada sisi-A ternyata dapat meningkatkan sifat feroelektrik Aurivillius, contohnya kation lantanida Nd^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , dan lain-lain. Kation lantanida memiliki ukuran yang besar serta jumlah elektron yang banyak sehingga akan memberikan densitas muatan yang lebih besar dan meningkatkan nilai polarisasi remanen, nilai kapasitansi serta konstanta dielektrik dari senyawa Aurivillius (Mikrianto, 2007). Sedangkan substitusi kation pada sisi-B dapat memunculkan sifat magnetik dari senyawa Aurivillius, contohnya substitusi dengan kation logam transisi d^n ($n \neq 0$) pada sisi-B seperti Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , dan lain-lain (Zulhadjri, 2011). Penggabungan kedua sifat ini dapat memunculkan sifat baru yang dikenal dengan sifat magnetoelektrik.

Studi senyawa Aurivillius lapis tiga kebanyakan difokuskan pada senyawa $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, yang memiliki struktur kristal non-sentrosimetris dengan grup ruang $B2cb$, serta menunjukkan konstanta dielektrik yang tinggi dengan suhu transisi feroelektrik (T_c) yang tinggi yaitu 670°C (Pelaiz-Barranco *et al.*, 2013). Sifat feroelektrik pada $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ini dikarenakan adanya efek pasangan elektron bebas $6s^2$ dari banyaknya Bi pada lapisan perovskit, yang menginduksi struktur oktahedral yang sangat terdistorsi (Faraz *et al.*, 2015). Namun, senyawa lain dari Aurivillius lapis tiga dengan rumus umum $A_2\text{Bi}_2B_2\text{TiO}_{12}$ ($A = \text{Ca}^{2+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+} ; $B = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+}) dilaporkan bersifat paraelektrik karena memiliki struktur kristal tetragonal $I4/mmm$ (Surta *et al.*, 2017). Hingga saat ini, penelitian yang berfokus pada senyawa $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{12}$ masih kurang.

Untuk meningkatkan sifat feroelektrik senyawa Aurivillius, substitusi dengan kation yang berukuran lebih kecil pada sisi-A dengan kulit d^0 adalah cara yang dapat dilakukan untuk menginduksi terjadinya distorsi oktahedral BO_6 (Chang *et al.*, 2017). Di sisi lain, substitusi kation sisi-B dengan logam transisi deret

pertama dimana orbital d (d^n) elektronnya terisi setengah diketahui dapat memberikan efek magnetisasi sehingga dapat menunjukkan sifat multiferroik yang diinginkan (Ti *et al.*, 2019 dan Wendari *et al.*, 2020). Selain itu, substitusi pada sisi- B dengan berbagai ukuran jari-jari ionik kation berpotensi meningkatkan distorsi struktural pada oktahedral BO_6 , sehingga meningkatkan sifat feroelektriknya (Wang *et al.*, 2020 dan Lu *et al.*, 2020). Substitusi kation Mn^{3+} (d^4) pada kation dengan valensi yang lebih tinggi (Nb^{5+} atau Ti^{4+}) pada sisi- B dilaporkan dapat meningkatkan sifat dielektrik karena adanya peningkatan kandungan Bi^{3+} sebagai penetralitas muatan (Wendari *et al.*, 2019 dan Zulhadjri *et al.*, 2019). Oleh karena itu, substitusi Mn^{3+} untuk Ti^{4+} pada $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ diharapkan dapat meningkatkan sifat feroelektrik dan memberikan magnetisasi, yang sangat berguna dalam aplikasi penyimpanan data.

Sintesis senyawa Aurivillius berbasis multiferroik sangat menarik karena adanya sifat yang berbeda dari ion d^0 dan d^n dengan perbedaan jari-jari ionik yang dapat merubah struktur ketika dilakukan substitusi parsial (Zulhadjri *et al.*, 2020). Dengan adanya senyawa hasil penggabungan sifat feromagnetik dan feroelektrik pada fase “fero” yang sama maka akan menghasilkan magnetisasi spontan jika diaplikasikan pada medan magnet dan akan terjadi polarisasi spontan jika diaplikasikan pada muatan listrik. Kondisi ini nantinya dapat dimanfaatkan dalam dunia industri seperti pemanfaatan untuk sebuah memori penyimpanan data.

Beberapa metode dalam mensintesis senyawa Aurivillius telah banyak dilaporkan. Metode *solid-state* konvensional adalah metode yang paling populer diterapkan dalam persiapan fase Aurivillius. Namun, penggunaan *sintering* suhu tinggi sering mengakibatkan volatilisasi Bi^{3+} dan oksidasi kation Mn^{3+} , yang mengarah pada pembentukan fase pengotor (Ti *et al.*, 2019 dan Kokhar *et al.*, 2015). Oleh karena itu, sintesis menggunakan media reaksi fase cair seperti teknik hidrotermal kemungkinan lebih disukai dalam mensintesis fase Aurivillius multiferroik pada suhu rendah. Sintesis hidrotermal melibatkan penggunaan pelarut dengan suhu dan tekanan di atas titik didih (Moure, 2018). Penggunaan sintesis hidrotermal dapat memiliki banyak keuntungan seperti sintesis tekanan tinggi, sintesis suhu rendah, difusi ionik yang lebih cepat, dan pertumbuhan dan morfologi kristal yang terkontrol dengan baik (Xu *et al.*, 2017). Selain itu dilaporkan, pada

sintesis senyawa Aurivillius $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{LaTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$) menggunakan teknik hidrotermal, kation Mn^{3+} dan Ti^{4+} akan dapat terdistorsi pada lapisan oktahedral perovskit karena perbedaan valensi. Dengan menggunakan teknik hidrotermal maka pembentukan oktahedral yang mengandung kation Ti^{4+} dan Mn^{3+} dapat dipertahankan dan dikontrol muatannya karena teknik hidrotermal dapat memberikan tekanan yang cukup tinggi (Zulhadjri, 2009, 2011). Juga diketahui bahwa homogenitas komposisi dan morfologi secara signifikan dapat mempengaruhi sifat senyawa Aurivillius, contohnya sifat fisika sebagai aplikasi pada sistem fotokatalisis (Niu *et al.*, 2020 dan Wendari *et al.*, 2020).

Dalam penelitian ini teknik hidrotermal digunakan untuk melakukan eksplorasi senyawa Aurivillius lapis-3 dengan melakukan substitusi kation lantanida terhadap kation Bi^{3+} pada sisi-A dan kation transisi magnetik terhadap kation Ta^{5+} pada sisi-B guna mendapatkan senyawa Aurivillius yang bersifat multiferroik serta Aurivillius lapis-2 dengan memvariasikan kation penyusun pada sisi-A guna melihat pengaruh ukuran jari-jari ionik terhadap struktur dan sifat dielektriknya. Kation lantanida yang digunakan adalah La^{3+} dikarenakan ukuran jari-jari ionik La^{3+} yang tidak terlalu berbeda jauh dengan Ta^{5+} . Kation magnetik Mn^{3+} digunakan dalam penelitian ini karena cenderung menunjukkan respons feromagnetik yang menguntungkan dalam bahan multiferroik. Formula senyawa Aurivillius lapis-3 yang disintesis yaitu $\text{Sr}_{2-y}\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3,$ dan $0,5$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Bi}_{1,9+y}\text{La}_{0,1}\text{Ta}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0,1,$ dan $0,3$). Selanjutnya formula Aurivillius lapis-2 yang disintesis yaitu $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$). Sintesis dilakukan dengan teknik hidrotermal menggunakan mineralizer NaOH 3 M, dengan kondisi teknik hidrotermal yaitu suhu sintesis 240°C dan lama sintesis 120 jam. Struktur, morfologi, sifat dielektrik dan optik senyawa diinvestigasi terhadap variasi komposisi yang disubstitusi.

1.2 Rumusan Masalah Penelitian

Berdasarkan latar belakang di atas, permasalahan dalam penelitian ini adalah:

1. Apakah senyawa Aurivillius lapis-2 $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr},$ dan Pb) dapat disintesis menggunakan teknik hidrotermal?

2. Apakah senyawa Aurivillius lapis-3 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{12}$ dengan substitusi kation magnetik Mn^{3+} dan kation lantanida La^{3+} dapat disintesis menggunakan teknik hidrotermal?
3. Bagaimana pengaruh perbedaan kation A terhadap struktur kristal, morfologi, sifat optik, dan sifat dielektrik senyawa Aurivillius lapis-2 $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}$, Sr , dan Pb)?
4. Bagaimana pengaruh substitusi kation Mn^{3+} dan La^{3+} terhadap struktur kristal, morfologi, dan sifat dielektrik senyawa Aurivillius lapis-3 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{12}$?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan khusus dari penelitian ini adalah menemukan senyawa Aurivillius dengan formula baru yang memiliki sifat feroelektrik yang berpotensi untuk diaplikasikan sebagai bahan penyusun *smart material*. Secara ringkas tujuan penelitian ini adalah:

1. Mensintesis senyawa Aurivillius lapis-2 $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}$, Sr , dan Pb) menggunakan teknik hidrotermal.
2. Mensintesis senyawa Aurivillius lapis-3 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{12}$ dengan substitusi kation magnetik Mn^{3+} dan kation lantanida La^{3+} menggunakan teknik hidrotermal.
3. Menganalisis pengaruh perbedaan kation A terhadap struktur kristal, morfologi, sifat optik, dan sifat dielektrik senyawa Aurivillius lapis-2 $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}$, Sr , dan Pb).
4. Menganalisis pengaruh substitusi kation Mn^{3+} dan La^{3+} terhadap struktur kristal, morfologi, dan sifat dielektrik senyawa Aurivillius lapis-3 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{12}$.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini memberikan informasi mengenai senyawa Aurivillius dengan formula baru yang memiliki sifat gabungan antara kation feroelektrik dan magnetik. Kondisi dalam proses sintesis senyawa Aurivillius menggunakan teknik hidrotermal diharapkan dapat menambah perkembangan ilmu dalam sintesis senyawa oksida logam dari segi karakteristik sifat yang dimilikinya sehingga dapat memberikan nilai tambah dalam perkembangan senyawa Aurivillius sebagai bahan yang dapat digunakan sebagai material elektronik ke depannya.

1.5 Kebaruan Penelitian

Adapun kebaruan penelitian ini adalah melakukan studi pengaruh perbedaan jenis kation A pada senyawa Aurivillius lapis-2 $ABi_2Ta_2O_9$ yang disintesis dengan teknik hidrotermal dan mengeksplorasi formula baru senyawa Aurivillius lapis-3 $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ menggunakan teknik hidrotermal serta pendopingannya dengan kation Mn^{3+} dan La^{3+} serta analisis struktur dan sifatnya.

